



REC'D 03 JAN 2005
WIPO
PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 01 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livreVI
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B14327SL-YD0182	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		UTILISATION DE POLYMERES CONDUCTEURS OU SEMI-CONDUCTEURS DANS DES CAPTEURS CHIMIQUES POUR LA DETECTION DE COMPOSES NITRES.	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date
		N°	
4-1 DEMANDEUR			
Nom		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	
Rue		31-33, rue de la Fédération	
Code postal et ville		75752 PARIS 15ème	
Pays		France	
Nationalité		France	
Forme juridique		Etablissement Public de Caractère Scientifique, Technique et Indu	
5A MANDATAIRE			
Nom		LEHU	
Prénom		Jean	
Qualité		Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068	
Cabinet ou Société		BREVATOME	
Rue		3, rue du Docteur Lancereaux	
Code postal et ville		75008 PARIS	
N° de téléphone		01 53 83 94 00	
N° de télécopie		01 45 63 83 33	
Courrier électronique		brevets.patents@brevalex.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages
Texte du brevet		texlebrevet.pdf	36
Dessins		dessins.pdf	3
Pouvoir général		D 30, R 5, AB 1 page 3, figures 6	

7 MODE DE PAIEMENT			
Mode de paiement	Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client	024		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			
Etablissement immédiat			
9 REDEVANCES JOINTES			
	Devise	Taux	Quantité
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	7.00
Total à acquitter	EURO		425.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	20 octobre 2003	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X Dépôt sur support CD:
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350709	
Vos références pour ce dossier	B14327SL-YD0182	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

UTILISATION DE POLYMERES CONDUCTEURS OU SEMI-CONDUCTEURS DANS DES CAPTEURS CHIMIQUES POUR LA DETECTION DE COMPOSES NITRES.

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	20 octobre 2003 15:15:57
Empreinte officielle du dépôt	A6:41:FF:D0:0E:61:7E:65:8B:0A:4F:FB:62:CF:B6:6B:56:E6:21:D4

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
 INSTITUT 26 bis, rue du Saint Potinbourg
 NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
 LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
 INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 69 30

**UTILISATION DE POLYMERES CONDUCTEURS OU SEMI-
CONDUCTEURS DANS DES CAPTEURS CHIMIQUES POUR LA
DETECTION DE COMPOSES NITRES**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à l'utilisation de polymères conducteurs ou semi-conducteurs de l'électricité en tant que matériaux sensibles de capteurs destinés à détecter des composés nitrés, et en particulier des composés nitroaromatiques tels que le nitrobenzène, le dinitrobenzène (DNB), le dinitrotoluène (DNT), le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) et analogues.

De tels capteurs sont utiles pour la détection d'explosifs, que ce soit en vue d'assurer la sécurité de lieux publics comme les aéroports, de contrôler la licéité de marchandises en circulation sur un territoire, de lutter contre le terrorisme, de procéder à des opérations de désarmement, de localiser des mines antipersonnel ou encore de dépolluer des sites industriels ou militaires.

Ils sont également utiles pour la protection de l'environnement, en particulier pour le contrôle et la surveillance de la pollution atmosphérique et de la qualité d'ambiances plus ou moins confinées, ainsi que pour la surveillance à des fins sécuritaires, de sites industriels fabriquant, stockant et/ou manipulant des composés nitrés.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

La détection d'explosifs est un problème d'intérêt crucial, notamment en matière de sécurité civile.

5 A l'heure actuelle, plusieurs méthodes sont utilisées pour détecter des vapeurs de composés nitrés entrant dans la constitution des explosifs, comme l'emploi de chiens "renifleurs" dressés et entraînés à cet effet, l'analyse en laboratoire, par exemple par chromatographie couplée à un spectromètre de masse ou à 10 un détecteur à capture d'électrons, d'échantillons prélevés sur site, ou encore la détection infrarouge.

Ces méthodes font, d'une manière générale, preuve d'une grande sensibilité, ce qui est primordial 15 en matière de détection d'explosifs compte tenu de la très faible concentration en vapeurs de composés nitrés qui règne au voisinage d'un explosif. Elles ne donnent toutefois pas totalement satisfaction.

Ainsi, l'utilisation de chiens "renifleurs" 20 présente l'inconvénient de nécessiter une longue formation des chiens et de leurs maîtres et d'être inadaptée à des opérations prolongées en raison de ce que la durée d'attention des chiens est limitée.

Quant aux autres méthodes, l'encombrement 25 des appareillages qu'elles utilisent, leur consommation d'énergie et leurs coûts de mise en œuvre s'opposent au développement de systèmes de détection aisément transportables et autonomes et, partant, aptes à être utilisés sur tout type de sites.

30 Depuis quelques années, le développement de capteurs capables de détecter en temps réel des espèces

chimiques gazeuses est en plein essor. Le fonctionnement de ces capteurs est basé sur l'utilisation d'un film d'un matériau sensible, c'est-à-dire d'un matériau dont au moins une propriété physique est modifiée au contact des molécules gazeuses recherchées, qui revêt un système apte à mesurer en temps réel toute variation de cette propriété physique et de mettre ainsi en évidence la présence des molécules gazeuses recherchées.

Les avantages des capteurs chimiques par rapport aux méthodes précitées sont multiples : instantanéité des résultats, possibilité de miniaturisation et, donc, portabilité, maniabilité et autonomie importante, faibles coûts de fabrication et d'exploitation, ...

Toutefois, il est évident que leurs performances sont extrêmement variables selon la nature du matériau sensible utilisé.

Pour la détection de composés nitrés gazeux, et plus particulièrement de composés nitro-aromatiques, un certain nombre de matériaux sensibles a déjà été proposé parmi lesquels on peut citer le silicium poreux, le charbon végétal, le polyéthylène-glycol, les amines, les cyclodextrines, des cavitands et des polymères fluorescents (références [1] à [5]).

Or, dans le cadre de leurs travaux sur le développement de capteurs destinés plus spécialement à détecter des explosifs, les Inventeurs ont constaté que l'utilisation de polymères conducteurs ou semi-conducteurs en tant que matériaux sensibles conduit à

des capteurs extrêmement performants pour la détection de composés nitrés.

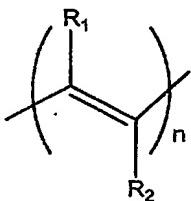
C'est cette constatation qui est à la base de l'invention.

5 EXPOSÉ DE L'INVENTION

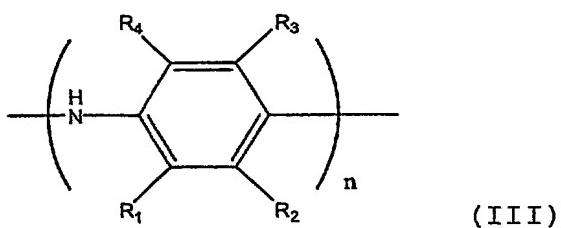
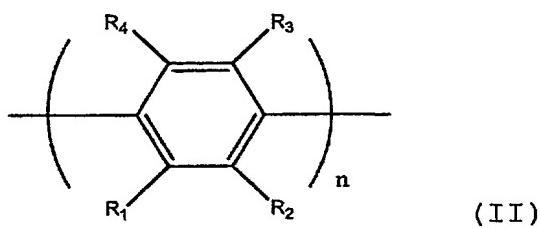
L'invention a pour objet l'utilisation d'au moins un polymère conducteur ou semi-conducteur de l'électricité en tant que matériau sensible dans un capteur destiné à détecter un ou plusieurs composés nitrés choisis dans le groupe constitué par les 10 composés nitroaromatiques, les nitramines, les nitrosamines et les esters nitriques.

Dans ce qui suit et ce qui précède, on entend par polymère "conducteur" de l'électricité, un 15 polymère dont la conductivité électrique est au moins égale à 10^2 siemens/cm à température ambiante, tandis qu'on entend par polymère "semi-conducteur" de l'électricité, un polymère dont la conductivité électrique est comprise entre environ 10^{-10} et 20 10^2 siemens/cm à température ambiante.

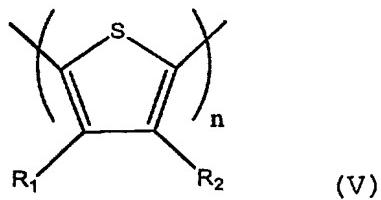
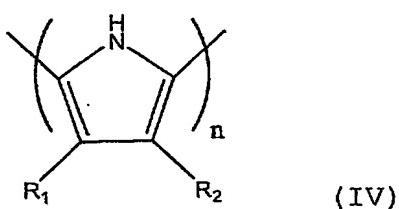
Conformément à l'invention, le polymère conducteur ou semi-conducteur est, de préférence, un polymère conjugué qui est choisi parmi les polymères répondant aux formules (I), (II), (III), (IV) et (V) 25 ci-après :



(I)



5



dans lesquelles n est un nombre entier allant de 5 à
 10 100 000 tandis que R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent,
 indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène ou d'halogène,
- un groupe méthyle,
- une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou
 15 cyclique, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à
 100 atomes de carbone et éventuellement un ou
 plusieurs hétéroatomes et/ou une ou plusieurs

fonctions chimiques comportant au moins un hétéroatome, et/ou un ou plusieurs groupes aromatiques ou hétéroaromatiques substitués ou non,

- 5 - une fonction chimique comportant au moins un hétéroatome, ou encore
 - un groupe aromatique ou hétéroaromatique substitué ou non.

Dans les formules (I) à (V) ci-dessus,
 10 lorsque R_1 , R_2 , R_3 et/ou R_4 représentent une chaîne hydrocarbonée en C_2 à C_{100} et que celle-ci comporte un ou plusieurs hétéro-atomes et/ou une ou plusieurs fonctions chimiques et/ou un ou plusieurs groupes aromatiques ou hétéro-aromatiques, alors ces atomes,
 15 ces fonctions et ces groupes peuvent aussi bien former pont à l'intérieur de cette chaîne qu'être portés latéralement par elle ou encore se situer à son extrémité.

Le ou les hétéroatomes peuvent être tout atome autre qu'un atome de carbone ou d'hydrogène comme, par exemple, un atome d'oxygène, de soufre, d'azote, de fluor, de chlore, de phosphore, de bore ou encore de silicium.

La ou les fonctions chimiques peuvent notamment être choisies parmi les fonctions $-COOH$, $-COOR_5$, $-CHO$, $-CO-$, $-OH$, $-OR_5$, $-SH$, $-SR_5$, $-SO_2R_5$, $-NH_2$, $-NHR_5$, $-NR_5R_6$, $-CONH_2$, $-CONHR_5$, $-CONR_5R_6$, $-C(X)_3$, $-OC(X)_3$, $-COX$, $-CN$, $-COOCHO$ et $-COOCOR_5$ dans lesquelles :

- 30 • R_5 représente un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, ou une

liaison covalente dans le cas où ladite ou lesdites fonctions chimiques forment pont dans une chaîne hydrocarbonée en C₂ à C₁₀₀,

- R₆ représente un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé comportant de 1 à 100 atomes de carbone, ce groupe pouvant être identique ou différent du groupe hydrocarboné représenté par R₅, tandis que
- X représente un atome d'halogène, par exemple un atome de fluor, de chlore ou de brome.

Le ou les groupes aromatiques peuvent être tout groupe hydrocarboné comprenant un ou plusieurs cycles insaturés en C₃ à C₆ et comportant des doubles liaisons conjuguées comme, par exemple, un groupe cyclopentadiényle, phényle, benzyle, biphenyle, phénylacetylényle, pyrène ou anthracène, tandis que le ou les groupes hétéroaromatiques peuvent être tout groupe aromatique tel qu'il vient d'être défini, mais comportant, dans au moins l'un des cycles qui le constituent, un ou plusieurs hétéroatomes comme, par exemple, un groupe furanyle, pyrrolyle, thiophényle, oxazolyle, pyrazolyle, thiazolyle, imidazolyle, triazolyle, pyridinyle, pyranyle, quinoléinyle, pyrazinyle ou pyrimidinyle.

Par ailleurs, conformément à l'invention, ce ou ces groupes aromatiques ou hétéroaromatiques peuvent être substitués par une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi les fonctions mentionnées ci-dessus.

De préférence, le polymère est choisi parmi les polyacétylènes (polymères de formule (I) dans

laquelle R_1 et $R_2 = H$), les polyphénylènes (polymères de formule (II) dans laquelle R_1 à $R_4 = H$), les polyanilines (polymères de formule (III) dans laquelle R_1 à $R_4 = H$), les polypyrrroles (polymères de formule (IV) 5 dans laquelle R_1 et $R_2 = H$), les polythiophènes (polymères de formule (V) dans laquelle R_1 et $R_2 = H$) et les poly(3-alkylthiophènes) (polymères de formule (V) dans laquelle $R_1 = H$ tandis que $R_2 = \text{alkyle}$) et, en particulier, parmi ces derniers.

10 A titre d'exemples de poly(3-alkylthiophènes) utiles selon l'invention, on peut notamment citer le poly(3-butylthiophène), le poly(3-hexylthiophène), le poly(3-octylthiophène), le poly(3-décylthiophène) ou encore le poly(3-dodécylthiophène).

15 Ces polymères peuvent être obtenus soit auprès de sociétés qui les commercialisent - ce qui est, par exemple, le cas d'un certain nombre de poly(3-alkylthiophènes) qui sont disponibles auprès de la société SIGMA-ALDRICH - soit par polymérisation 20 oxydative, enzymatique, électrochimique ou autre, des monomères correspondants.

25 Les polyanilines peuvent également être obtenues par protonation d'éméraldine base, par exemple au moyen d'un acide comme largement décrit dans la littérature.

Par ailleurs, quelle que soit la conductivité intrinsèque de ces polymères, c'est-à-dire la conductivité qu'ils présentent en dehors de tout traitement particulier, il est possible de les 30 soumettre à des réactions de dopage et/ou de dédopage de manière à ajuster cette conductivité à une valeur

prédéterminée en fonction du type de capteur dans lequel ils sont destinés à servir de matériau sensible et des composés nitrés devant être détectés.

Ces réactions de dopage peuvent être réalisées au moyen, par exemple, d'un acide comme l'acide chlorhydrique, l'acide camphre sulfonique, l'acide *p*-toluènesulfonique ou l'acide 3-nitrobenzène-sulfonique ; d'un sel comme le chlorure de fer, le trifluoroborate de nitrosyle, le sel de sodium de l'acide anthraquinone-2-sulfonique, le sel de sodium de l'acide 4-octylbenzènesulfonique, le perchlorate de lithium ou le perchlorate de tétra-*n*-butylammonium ; d'un halogène comme l'iode ou le brome ; d'un métal alcalin comme le sodium, le potassium ou le rubidium ; et, plus généralement, au moyen de tout acide ou agent oxydant.

A l'inverse, les réactions de dédopage peuvent, elles, être réalisées au moyen de toute base ou agent réducteur comme l'ammoniac ou la phénylhydrazine.

On peut également ajuster la conductivité d'un polymère faiblement conducteur par addition d'un polymère à conductivité plus élevée.

Conformément à l'invention, le polymère conducteur ou semi-conducteur peut également être un polymère qui est synthétisé sous une forme dopée, c'est-à-dire qui est obtenu par polymérisation de monomères préalablement liés chimiquement à un agent dopant comme, par exemple, des monomères d'aniline couplés chacun à une molécule d'acide camphre sulfonique ou des monomères de thiophène couplés chacun

à une molécule d'un polysulfonate du type polystyrène sulfonate ou polyacrylate sulfonate.

Pour son utilisation comme matériau sensible dans un capteur, le polymère conducteur ou semi-conducteur se présente avantageusement sous la forme d'un film mince qui recouvre l'une ou les deux faces d'un substrat convenablement choisi en fonction de la propriété physique du matériau sensible dont les variations sont destinées à être mesurées par ce capteur.

En variante, le polymère conducteur ou semi-conducteur peut également se présenter sous une forme massive comme, par exemple, un cylindre présentant une certaine porosité de sorte à rendre accessible aux composés nitrés l'ensemble des molécules du polymère.

Lorsqu'il se présente sous la forme d'un film mince, ce dernier présente, de préférence, une épaisseur de 10 angströms à 100 microns.

Un tel film peut être obtenu par l'une quelconque des techniques proposées à ce jour pour réaliser un film mince sur la surface d'un substrat, par exemple :

- par pulvérisation, par dépôt à la tournette ("spin coating" en langue anglo-saxonne) ou par dépôt-évaporation ("drop coating" en langue anglo-saxonne) sur le substrat d'une solution contenant le polymère conducteur ou semi-conducteur,
- par trempage-retrait ("dip coating" en langue anglo-saxonne) du substrat dans une solution

- contenant le polymère conducteur ou semi-conducteur,
- par la technique de Langmuir-Blodgett,
 - par dépôt électrochimique, ou encore
 - 5 - par polymérisation *in situ*, c'est-à-dire directement sur la surface du substrat, d'un monomère précurseur du polymère conducteur ou semi-conducteur.

Toutefois, les Inventeurs ont constaté que
10 la technique utilisée pour réaliser un film mince d'un polymère conducteur ou semi-conducteur est susceptible d'influencer la conductivité électrique de ce film et, partant, la réponse du capteur. Ainsi, par exemple, des films minces de poly(3-alkylthiophènes) réalisés par
15 dépôt à la tournette se sont révélés présenter une conductivité électrique très nettement supérieure à celle de films d'épaisseur similaire mais obtenus par pulvérisation.

On privilégiera donc une technique de dépôt
20 plutôt qu'une autre selon le niveau de conductivité que l'on souhaitera conférer au film mince.

Le substrat ainsi que le système de mesure du capteur sont choisis en fonction de la propriété physique du matériau sensible dont les variations
25 induites par la présence de composés nitrés sont destinées à être mesurées par le capteur.

En l'espèce, les variations de trois propriétés physiques se sont révélées particulièrement intéressantes à mesurer. Il s'agit d'une part, des
30 variations de conductivité électrique, d'autre part,

des variations de masse et, enfin, des variations de propriétés optiques, en particulier de fluorescence.

Aussi, le capteur est-il, de préférence, un capteur résistif, un capteur gravimétrique ou un 5 capteur optique.

A titre d'exemples de capteurs gravimétriques, on peut citer les capteurs à microbalance à quartz, les capteurs à ondes de surface, plus connus sous la terminologie anglo-saxonne "SAW" 10 pour "Surface Acoustic Wave", tels que les capteurs à ondes de Love et les capteurs à ondes de Lamb, ainsi que les microleviers.

Parmi les capteurs gravimétriques, on préfère plus spécialement les capteurs à microbalance à quartz. Ce type de capteurs, dont le principe de fonctionnement est décrit dans la référence [2], comprend, schématiquement, un substrat piézoélectrique (ou résonateur), généralement un cristal de quartz recouvert sur ses deux faces d'une couche métallique, 15 par exemple d'or ou de platine, et qui est relié à deux électrodes. Le matériau sensible recouvrant l'une ou les deux faces du substrat, toute variation de masse de ce matériau se traduit par une variation de la fréquence de vibration du substrat.

20 A titre d'exemples de capteurs optiques, on peut citer les capteurs qui mesurent une variation de la fluorescence émise par le matériau sensible, les capteurs qui mesurent une variation de la luminescence émise par le matériau sensible, les capteurs qui mesurent une variation d'absorbance dans le domaine UV-visible du matériau sensible ou encore ceux qui 25

mesurent une variation de longueur d'onde dans le domaine des infrarouges.

Pour la réalisation d'un capteur optique, il est possible soit d'exploiter une propriété optique intrinsèque du polymère conducteur ou semi-conducteur comme, par exemple, la propriété de fluorescence que possède naturellement un certain nombre de polymères conjugués dont, entre autres, les thiophènes et les poly(3-alkylthiophènes), soit de conférer au polymère conducteur ou semi-conducteur une propriété optique particulière par couplage avec un marqueur approprié, par exemple fluorescent ou luminescent.

Bien entendu, il est possible d'utiliser un polymère conducteur ou semi-conducteur comme matériau sensible dans des capteurs conçus pour mesurer une variation d'une propriété physique de ce polymère autre que celles précitées.

Par ailleurs, il est également possible de réunir au sein d'un même dispositif ou "multicapteur", plusieurs capteurs comprenant des matériaux sensibles différents les uns des autres, ou munis de substrats et de systèmes de mesure différents les uns des autres comme, par exemple, un ou plusieurs capteurs résistifs et/ou un ou plusieurs capteurs gravimétriques et/ou un ou plusieurs capteurs optiques, l'essentiel étant que l'un au moins de ces capteurs comprenne un polymère conducteur ou semi-conducteur.

Comme précédemment mentionné, le ou les composés nitrés destinés à être détectés par le capteur sont choisis parmi les composés nitroaromatiques, les nitramines, les nitrosamines et les esters nitriques,

ces composés pouvant aussi bien se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse (vapeurs).

A titre d'exemples de composés nitro-aromatiques, on peut citer le nitrobenzène, le 5 dinitrobenzène, le trinitrobenzène, le nitrotoluène, le dinitrotoluène, le trinitrotoluène, le dinitrofluorobenzène, le dinitrotrifluorométhoxybenzène, l'amino-dinitrotoluène, le dinitrotrifluorométhylbenzène, le chlorodinitrotrifluorométhylbenzène, l'hexanitrostilbène, la trinitrophénylméthylnitramine (ou tétryle) 10 ou encore le trinitrophénol (ou acide picrique).

Les nitramines sont, elles, par exemple la cyclotétraméthylènetétranitramine (ou octogène), la cyclotriméthylènetrinitramine (ou hexogène) et le 15 tétryl, tandis que les nitrosamines sont, par exemple, la nitrosodiméthylamine.

Quant aux esters nitriques, il s'agit, par exemple, de pentrite, de dinitrate d'éthylène glycol, de dinitrate de diéthylène glycol, de nitroglycérine ou 20 de nitroguanidine.

Des capteurs comportant un polymère conducteur ou semi-conducteur comme matériau sensible, conformément à l'invention se sont révélés présenter de nombreux avantages, notamment :

- 25 - une aptitude à détecter les composés nitrés avec une très grande sensibilité puisqu'ils sont capables de détecter leur présence à des concentrations de l'ordre du ppm, voire inférieures,
- 30 - une aptitude à détecter sélectivement les composés nitrés par rapport à d'autres composés organiques,

et notamment à d'autres composés aromatiques comme le toluène,

- une rapidité de réponse et une reproductibilité de cette réponse,
- 5 - une aptitude à fonctionner en continu,
- une durée de vie très satisfaisante, les polymères conducteurs et semi-conducteurs faisant preuve d'une bonne tenue au vieillissement,
- un coût de fabrication compatible avec une production de capteurs en série, une très faible quantité de polymère (c'est-à-dire en pratique de quelques mg) étant nécessaire pour la fabrication d'un capteur, et
- 10 - la possibilité d'être miniaturisés et, partant, d'être aisément transportables et manipulables sur tout type de sites.

·15

Ils sont donc particulièrement utiles pour détecter des explosifs, notamment dans des lieux publics.

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples d'utilisation de films minces de polymères conducteurs ou semi-conducteurs dans des capteurs résistif, à microbalance à quartz et à fluorescence pour la détection de vapeurs de dinitrotrifluorométhoxybenzène (DNTFMB), et qui se réfère aux dessins annexés.

25

Le choix du DNTFMB en tant que composé nitré à détecter, a été motivé par le fait que ce composé est très proche du dinitrotoluène (DNT), lequel

est le dérivé nitré le plus présent dans la signature chimique des mines à base de trinitrotoluène (TNT).

Bien entendu, les exemples qui suivent ne sont donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de 5 l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 montre l'évolution de l'intensité électrique (courbe A) mesurée aux bornes 10 d'un capteur résistif comprenant un film mince de polyaniline non dopée au cours d'un cycle d'exposition (courbe B) de ce capteur à des vapeurs de DNTFMB à une concentration de 3 ppm.

La figure 2 montre l'évolution de 15 l'intensité électrique (courbe A) mesurée aux bornes d'un capteur résistif comprenant un film mince de polyaniline dopée par de l'acide camphre sulfonique, puis partiellement dédopée par des vapeurs d'ammoniac, au cours de 3 cycles d'exposition (courbe B) de ce 20 capteur à des vapeurs de DNTFMB à une concentration de 3 ppm.

La figure 3 montre l'évolution de l'intensité électrique (courbe A) mesurée aux bornes d'un capteur résistif comprenant un film mince de 25 poly(3-dodécylthiophène) au cours de 3 cycles d'exposition (courbe B) de ce capteur à des vapeurs de DNTFMB à une concentration de 3 ppm.

La figure 4 montre l'évolution de la fréquence de vibration (courbe A) du quartz d'un 30 capteur à microbalance à quartz comprenant un film mince de poly(3-dodécylthiophène) au cours de 2 cycles

d'exposition (courbe B) de ce capteur à des vapeurs de DNTFMB à une concentration de 3 ppm.

La figure 5 montre l'évolution de l'intensité du pic de fluorescence (courbe A) émis par un capteur à fluorescence comprenant un film mince de poly(3-hexylthiophène) au cours d'un cycle d'exposition (courbe B) de ce capteur à des vapeurs de DNTFMB à une concentration de 1 ppm.

La figure 6 montre l'évolution de l'intensité électrique mesurée aux bornes d'un capteur résistif comprenant un film de poly(3-dodécylthiophène) au cours de 2 cycles d'exposition de ce capteur à des vapeurs de DNTFMB, suivis de 4 cycles d'exposition à des vapeurs respectivement de dichlorométhane, de méthyléthylcétone, de toluène et d'éthanol.

EXEMPLES

Exemple 1 : détection du DNTFMB par un capteur résistif comprenant un film mince de polyaniline partiellement dopée

Dans cet exemple, on utilise un capteur résistif comprenant un substrat isolant en alumine muni, sur sa face supérieure, de deux électrodes de mesure constituées de peignes interdigités de platine, la largeur des pistes étant de 150 µm, et, sur sa face inférieure, d'une électrode de chauffage constituée de platine. La face du substrat portant les électrodes de mesure est recouverte d'un film mince de polyaniline partiellement dopée.

Pour ce faire, on prépare en premier lieu, de la polyaniline dopée par polycondensation d'aniline en milieu oxydant. Cette polycondensation est effectuée en coulant lentement une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans HCl 5 1,5 M à 100 g/l dans un réacteur sous agitation contenant une solution d'aniline dans HCl 1,5 M à 100 g/l et en laissant réagir pendant 3 jours à -40°C. Le rapport molaire aniline/oxydant est de 1. En fin de réaction, le mélange est filtré et la poudre de 10 polyaniline ainsi récupérée est lavée successivement à l'eau, au méthanol et à l'éthyléther.

Puis, on soumet la polyaniline ainsi obtenue à un dédopage partiel par de l'ammoniac, en 15 laissant environ 30 minutes et sous agitation une suspension de polyaniline dans du méthanol et une solution à 1 mole/l d'ammoniac.

Le mélange est de nouveau filtré et la poudre de polyaniline lavée.

Elle est ensuite mise en solution dans de 20 la N-méthylpyrrolidinone à une concentration de 20 g/l.

On forme le film de polyaniline sur la face supérieure du substrat en alumine par "drop-coating", c'est-à-dire en déposant sur ce substrat 3 fois deux gouttes de solution de polyaniline et en évaporant la 25 N-méthylpyrrolidinone après chaque dépôt, par chauffage à 80°C. On obtient ainsi un film de polyaniline partiellement dopée présentant une intensité électrique de 44 microampères (μA) lorsqu'on lui applique une tension de 1 volt.

30 Une tension de 1 volt étant appliquée aux bornes du capteur, ce dernier est soumis à un cycle

d'exposition à du DNTFMB sous forme de vapeurs, à température ambiante, ce cycle comprenant une phase d'exposition de 600 secondes à l'air ambiant, suivie d'une phase d'exposition de 300 secondes au DNTFMB à la 5 concentration de 3 ppm, et de nouveau d'une phase d'exposition de 900 secondes à l'air ambiant.

La figure 1 montre l'évolution de l'intensité électrique mesurée aux bornes du capteur au cours de ce cycle, les courbes A et B correspondant aux 10 variations respectives de ladite intensité électrique (I), exprimée en μA , et de la concentration en DNTFMB ($[C]$), exprimée en ppm, en fonction du temps (t), exprimé en secondes.

Exemple 2 : détection du DNTFMB par un capteur résistif 15 comprenant un film mince de polyaniline partiellement dopée

Dans cet exemple, on utilise un capteur résistif identique à celui utilisé dans l'exemple 1, à ceci près que le film mince de polyaniline 20 partiellement dopée qui recouvre la face supérieure du substrat présente une intensité électrique de 2,6 milliampères (mA) lorsqu'on lui applique une tension de 1 volt.

Pour ce faire, la face supérieure du substrat est, dans un premier temps, recouverte d'un 25 film de polyaniline obtenue par polycondensation d'aniline en milieu oxydant comme décrit dans l'exemple 1, puis dopée par de l'acide camphre sulfonique, puis l'ensemble est soumis à des vapeurs d'ammoniac pendant 30 5 minutes pour dédoper partiellement la polyaniline.

Le dopage de la polyaniline par l'acide camphre sulfonique est réalisé en mélangeant celle-ci à l'acide camphre sulfonique dans un rapport molaire 2/1, puis en dissolvant ce mélange dans du méta-crésol de 5 manière à obtenir une solution à 0,3% massique.

Le film de polyaniline dopée est formé sur la face supérieure du substrat par "drop-coating" (3 fois 2 gouttes) à partir d'une solution contenant 1,3 g/l de cette polyaniline par litre de méta-crésol.

10 Pour le dédopage partiel de la polyaniline, l'ammoniac est généré par chauffage d'une solution à 28%.

15 Une tension de 1 volt étant appliquée aux bornes du capteur, ce dernier est soumis à trois cycles d'exposition à du DNTFMB sous forme de vapeurs, à température ambiante :

- le premier cycle comprenant une phase d'exposition de 2000 secondes à l'air ambiant, suivie d'une phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB, et 20 d'une phase d'exposition de 3900 secondes à l'air ambiant,
 - le deuxième cycle comprenant une phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB, suivie d'une phase d'exposition de 2300 secondes à l'air 25 ambiant,
 - le troisième cycle comprenant une phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB, suivie d'une phase d'exposition de 1500 secondes à l'air ambiant,
- 30 la concentration du DNTFMB étant de 3 ppm dans tous les cas.

La figure 2 montre l'évolution de l'intensité électrique mesurée aux bornes du capteur au cours de ces trois cycles, les courbes A et B correspondant aux variations respectives de ladite intensité électrique (I), exprimée en mA, et de la concentration en DNTFMB ($[C]$), exprimée en ppm, en fonction du temps (t), exprimé en secondes.

Exemple 3 : détection du DNTFMB par un capteur résistif comprenant un film mince de poly(3-dodécylthiophène)

Dans cet exemple, on utilise un capteur résistif identique à celui utilisé dans l'exemple 1, à ceci près que la face supérieure du substrat est recouverte d'un film mince de poly(3-dodécylthiophène) présentant une intensité électrique de 7,4 nanoampères (nA) lorsqu'on lui applique une tension de 1 volt.

Le poly(3-docédylthiophène) provient de la société SIGMA-ALDRICH (référence 450650). Il présente une masse moléculaire de 162 000 g/mole.

Le film de poly(3-dodécylthiophène) est formé sur la face supérieure du substrat par "drop-coating" (3 fois 2 gouttes) à partir d'une solution contenant 10 g/l de ce polymère par litre de chloroforme, ce dernier étant évaporé après chaque dépôt par chauffage à 45°C.

Une tension de 1 volt étant appliquée aux bornes du capteur ainsi obtenu, ce dernier est soumis à trois cycles d'exposition à du DNTFMB sous forme de vapeurs, à température ambiante :

- le premier cycle comprenant une phase d'exposition de 3500 secondes à l'air ambiant, suivie d'une

phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB, et d'une phase d'exposition de 2000 secondes à l'air ambiant,

- le deuxième cycle comprenant une phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB, suivie d'une phase d'exposition de 2500 secondes à l'air ambiant,
- le troisième cycle comprenant une phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB, suivie d'une phase d'exposition de 4000 secondes à l'air ambiant,

la concentration du DNTFMB étant de 3 ppm dans tous les cas.

La figure 3 montre l'évolution de l'intensité électrique mesurée aux bornes du capteur au cours de ces trois cycles, les courbes A et B correspondant aux variations respectives de ladite intensité électrique (I), exprimée en nA, et de la concentration en DNTFMB ($[C]$), exprimée en ppm, en fonction du temps (t), exprimé en secondes.

Exemple 4 : détection du DNTFMB par un capteur à microbalance à quartz comprenant un film mince de poly(3-dodécylthiophène)

Dans cet exemple, on utilise un capteur à microbalance à quartz comprenant un quartz de coupe AT de fréquence de vibration de 9 MHz recouvert de deux électrodes de mesure circulaires en or (modèle QA9RA-50, AMETEK PRECISION INSTRUMENTS). Les deux faces du dispositif sont recouvertes d'un film mince de poly(3-dodécylthiophène) d'environ 0,5 µm d'épaisseur.

Le poly(3-dodécylthiophène) provient de la société SIGMA-ALDRICH (référence 450650).

Le dépôt du film de poly(3-dodécylthiophène) est réalisé en effectuant sur chaque 5 face du dispositif neuf pulvérisations de 0,4 secondes d'une solution de ce polymère dans du chloroforme de concentration égale à 5 g/l.

La variation de la fréquence de vibration du quartz due à ce dépôt est de 10,3 kHz.

10 Le capteur est soumis à deux cycles d'exposition à du DNTFMB sous forme de vapeurs, à température ambiante :

- le premier cycle comprenant une phase d'exposition de 750 secondes à l'air ambiant, suivie d'une 15 phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB, et d'une phase d'exposition de 1400 secondes à l'air ambiant,
- le deuxième cycle comprenant une phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB, suivie 20 d'une phase d'exposition de 600 secondes à l'air ambiant,

la concentration du DNTFMB étant de 3 ppm dans les deux cas.

25 La figure 4 montre l'évolution de la fréquence de vibration du quartz au cours de ces deux cycles, les courbes A et B correspondant aux variations respectives de ladite fréquence (F), exprimée en Hz, et de la concentration en DNTFMB ($[C]$), exprimée en ppm, en fonction du temps (t), exprimé en secondes.

Exemple 5 : détection du DNTFMB par un capteur à fluorescence comprenant un film mince de poly(3-hexylthiophène)

Dans cet exemple, on utilise un capteur à fluorescence qui est constitué d'une lame de quartz de qualité optique mesurant 14 x 19 x 1,25 mm (société THUET et BIECHELIN, référence QZS) recouverte sur une face d'un film mince de poly(3-hexylthiophène) déposé par pulvérisation.

Pour réaliser ce film mince, 5 mg de poly-(3-hexylthiophène) (SIGMA-ALDRICH, référence 445703) sont mis en solution dans 1 ml de chloroforme, puis 10 pulvérisations de 0,5 secondes sont effectuées afin d'obtenir un dépôt équivalent à une variation de fréquence de 2,5 kHz du quartz utilisé dans l'exemple 4.

La longueur d'onde d'excitation permettant d'obtenir l'intensité de fluorescence la plus élevée est de 470 nm. L'émission de fluorescence a lieu à 718 nm.

Le capteur est soumis à un cycle d'exposition à du DNTFMB sous forme de vapeurs, ce cycle comprenant une phase d'exposition de 7500 secondes à l'air ambiant, suivie d'une phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB à la concentration de 1 ppm, et de nouveau d'une phase d'exposition de 6000 secondes à l'air ambiant. La fluorescence émise est mesurée au moyen d'un spectrofluorimètre J HORIBA-modèle Fluoromax®-3.

La figure 5 montre l'évolution de l'intensité de fluorescence émise au cours de ce cycle,

les courbes A et B correspondant aux variations respectives de ladite intensité de fluorescence (I), exprimée en unités arbitraires, et de la concentration en DNTFMB ([C]), exprimée en ppm, en fonction du temps 5 (t), exprimé en secondes.

Exemple 6 : étude de la sélectivité d'un capteur résistif comprenant un film de poly(3-dodécylthiophène)

Dans cet exemple, on utilise un capteur résistif identique à celui utilisé dans l'exemple 1, à 10 ceci près que la face supérieure du substrat est recouverte d'un film de poly(3-dodécylthiophène) déposé par pulvérisation.

Pour réaliser ce dépôt, 5 mg de poly(3-dodécylthiophène) (SIGMA-ALDRICH, référence 450650) 15 sont mis en solution dans 1 ml de chloroforme, puis neuf pulvérisations de 0,4 secondes de cette solution sont effectuées sur la face supérieure du substrat afin d'obtenir un film mince présentant une intensité électrique de 29 nA lorsqu'on lui applique une tension 20 de 1 volt.

Une tension continue de 1 volt étant appliquée aux bornes du capteur, ce dernier est soumis à six cycles d'exposition à des composés organiques sous forme de vapeurs comprenant :

25 - pour le premier, une phase d'exposition de 1700 secondes à l'air ambiant, suivie d'une phase d'exposition de 600 secondes à du DNTFMB à une concentration de 3 ppm, et d'une phase d'exposition de 5800 secondes à l'air ambiant,

- pour le deuxième, une phase d'exposition de 600 secondes à du DNTFMB à une concentration de 3 ppm, suivie d'une phase d'exposition de 5400 secondes à l'air ambiant,
- 5 - pour le troisième, une phase d'exposition de 600 secondes à du dichlorométhane à une concentration de 580 000 ppm, suivie d'une phase d'exposition de 520 secondes à l'air ambiant,
- pour le quatrième, une phase d'exposition de 600 10 secondes à de la méthyléthylcétone à une concentration de 126 000 ppm, suivie d'une phase d'exposition de 520 secondes à l'air ambiant,
- pour le cinquième, une phase d'exposition de 600 15 secondes à du toluène à une concentration de 38 000 ppm, suivie d'une phase d'exposition de 520 secondes à l'air ambiant, et
- pour le sixième, une phase d'exposition de 600 20 secondes à de l'éthanol à une concentration de 79 000 ppm, suivi d'une phase d'exposition de 280 secondes à l'air ambiant.

La figure 6 montre l'évolution de l'intensité électrique (I), exprimée en nA, telle que mesurée aux bornes du capteur en fonction du temps (t), exprimé en secondes, la flèche f1 signalant le début du 25 1^{er} cycle, la flèche f2 le début du 2^{ème} cycle, la flèche f3 le début du 3^{ème} cycle et la flèche f4 la fin du 6^{ème} cycle.

Exemple 7 : influence sur le niveau de conductivité électrique d'un capteur résistif comprenant un film mince de poly(3-octylthiophène) ou de poly(3-dodécylthiophène) de la technique utilisée pour réaliser ce film.

Dans cet exemple, on utilise quatre capteurs résistifs identiques à celui utilisé dans l'exemple 1, à ceci près que la face supérieure du substrat de ces capteurs est recouverte d'un film mince, soit de poly(3-dodécylthiophène), soit de poly(3-octylthiophène), ce film étant réalisé soit par pulvérisation, soit par dépôt à la tournette.

Le poly(3-dodécylthiophène) et le poly(3-octylthiophène) proviennent tous deux de la société SIGMA-ALDRICH.

Pour réaliser les films minces par pulvérisation, 5 mg de polymère sont mis en solution dans 1 ml de chloroforme, puis neuf pulvérisations de 0,4 secondes de cette solution sont effectuées sur la face supérieure du substrat.

Pour réaliser les dépôts à la tournette, 40 mg de polymère sont mis en solution dans 1 ml de xylène, puis 2 fois 10 µl de la solution obtenue sont déposés sur la face supérieure du substrat mis en rotation à 750 tr/min pendant 1 minute, puis à 2 000 tr/min pendant 1 minute. Les films obtenus ont des épaisseurs de 1,5 à 1,8 µm.

Le tableau 1 ci-après présente les intensités électriques en nA telles que mesurées aux bornes de chacun des capteurs lorsqu'une tension de 1 volt leur est appliquée.

TABLEAU 1

Polymère	Dépôt à la tournette	Pulvérisation
Poly(3-dodécylthiophène)	447 nA	34 nA
poly(3-octylthiophène)	1300 nA	380 nA

5 Les exemples 1 à 5 ci-avant montrent que des capteurs comprenant un polymère conducteur ou semi-conducteur permettent de détecter avec une très grande sensibilité des composés nitrés comme le DNTFMB et ce, qu'il s'agisse de capteurs résistifs, à microbalance à quartz ou à fluorescence. Ils montrent aussi que la réponse de ces capteurs est réversible, cette réversibilité apparaissant toutefois être la plus rapide avec un capteur à microbalance à quartz.

10 15 L'exemple 6 montre que ces capteurs, en ne réagissant pas à la présence d'autres composés organiques comme le dichlorométhane, la méthyléthyl-cétone, le toluène et l'éthanol, permettent de plus de détecter sélectivement les composés nitrés.

Enfin, l'exemple 7 montre que, dans le cas 20 où le polymère conducteur ou semi-conducteur est utilisé sous la forme d'un film mince, la conductivité électrique de ce film est susceptible de varier dans des proportions importantes selon la technique employée pour le réaliser. Ainsi, l'invention offre la 25 possibilité d'ajuster la conductivité électrique d'un

film mince destiné à servir de matériau sensible dans un capteur résistif par d'une part, le choix du polymère formant ce film, d'autre part, le recours à des réactions de dopage et/ou de dédopage et, enfin,
5 par la technique de dépôt de ce film.

REFERENCES CITEES

- [1] Content et al., *Chem. Eur. J.*, 6, 2205, 2000
- [2] Sanchez-Pedrono et al., *Anal. Chim. Acta*, 182, 285,
5 1986
- [3] Yang et al. *Langmuir*, 14, 1505, 1998
- [4] Nelli et al., *Sens. Actuators B*, 13-14, 302, 1993
10
- [5] Yang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11864, 1998

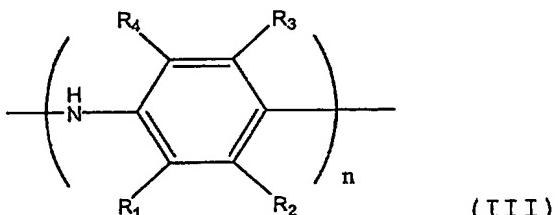
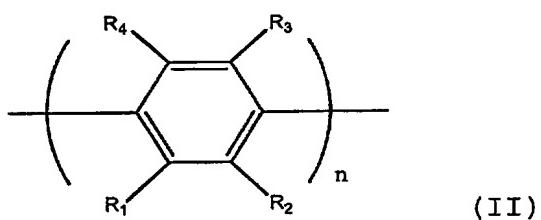
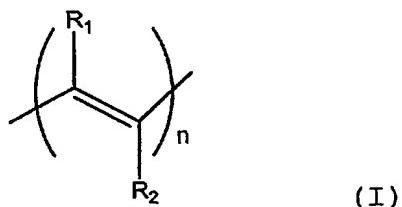
REVENDICATIONS

1. Utilisation d'au moins un polymère conducteur ou semi-conducteur de l'électricité en tant que matériau sensible dans un capteur destiné à détecter un ou plusieurs composés nitrés choisis dans le groupe constitué par les composés nitroaromatiques, les nitramines, les nitrosamines et les esters nitriques.

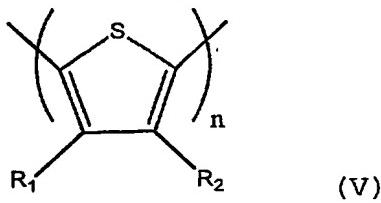
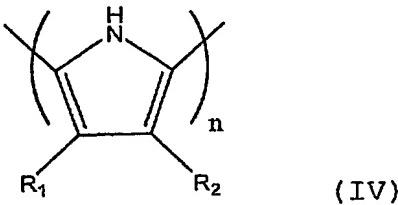
10

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le polymère est choisi parmi les polymères répondant aux formules (I), (II), (III), (IV) et (V) ci-après :

15



20



5 dans lesquelles n représente un nombre entier allant de
 5 à 100 000, tandis que R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent,
 indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène ou d'halogène,
- un groupe méthyle,
- 10 - une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 100 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et/ou une ou plusieurs fonctions chimiques comportant au moins un hétéroatome, et/ou un ou plusieurs groupes aromatiques ou hétéroaromatiques substitués ou non,
- une fonction chimique comportant au moins un hétéroatome, ou encore
- 20 - un groupe aromatique ou hétéroaromatique substitué ou non.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle le polymère est
 25 choisi parmi les polyalkylènes, les polyphénylènes, les

polyanilines, les polypyrroles, les polythiophènes et les poly(3-alkylthiophènes).

4. Utilisation selon la revendication 3,
5 dans laquelle le polymère est un poly(3-alkyl-
thiophène), en particulier un poly(3-dodécylthiophène).

5. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans laquelle le polymère
10 est soumis à une réaction de dopage et/ou une réaction
de dédopage.

6. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans laquelle le polymère
15 est utilisé dans le capteur sous la forme d'un film
mince recouvrant l'une ou les deux faces d'un substrat.

7. Utilisation selon la revendication 6,
dans laquelle le film mince mesure de 10 angströms à
20 100 microns d'épaisseur.

8. Utilisation selon la revendication 6 ou
la revendication 7, dans laquelle le film mince est
préparé par une technique choisie parmi la
25 pulvérisation, le dépôt à la tournette, le dépôt-
évaporation, le trempage-retrait, la technique de
Langmuir-Blodgett, le dépôt électrochimique et la
polymérisation *in situ* d'un monomère précurseur du
polymère.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la détection du ou des composés nitrés par le capteur chimique est réalisée par mesure d'une variation de la conductivité électrique et/ou de la masse et/ou d'une propriété optique du polymère.

10 10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle le capteur est un capteur résistif.

10

11. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle le capteur est un capteur gravimétrique.

15 12. Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle le capteur est un capteur à microbalance à quartz.

20 13. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle le capteur est un capteur à fluorescence.

20

25 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, dans laquelle le capteur est un multicapteur qui comprend plusieurs capteurs choisis parmi les capteurs résistifs, les capteurs gravimétriques et les capteurs optiques, l'un au moins de ces capteurs comprenant un polymère conducteur ou semi-conducteur de l'électricité comme matériau sensible.

30 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les

composés nitrés à détecter sont sous forme solide, liquide ou gazeuse.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés nitrés à détecter sont choisis parmi le nitrobenzène, le dinitrobenzène, le trinitrobenzène, le nitrotoluène, le dinitrotoluène, le trinitrotoluène, le dinitrofluorobenzène, le dinitrotrifluorométhoxybenzène, l'aminodinitrotoluène, le dinitrotrifluorométhylbenzène, le chlorodinitrotrifluorométhylbenzène, l'hexanitrostilbène, la trinitrophénylméthylnitramine et le trinitrophénol.

17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la détection d'explosifs.

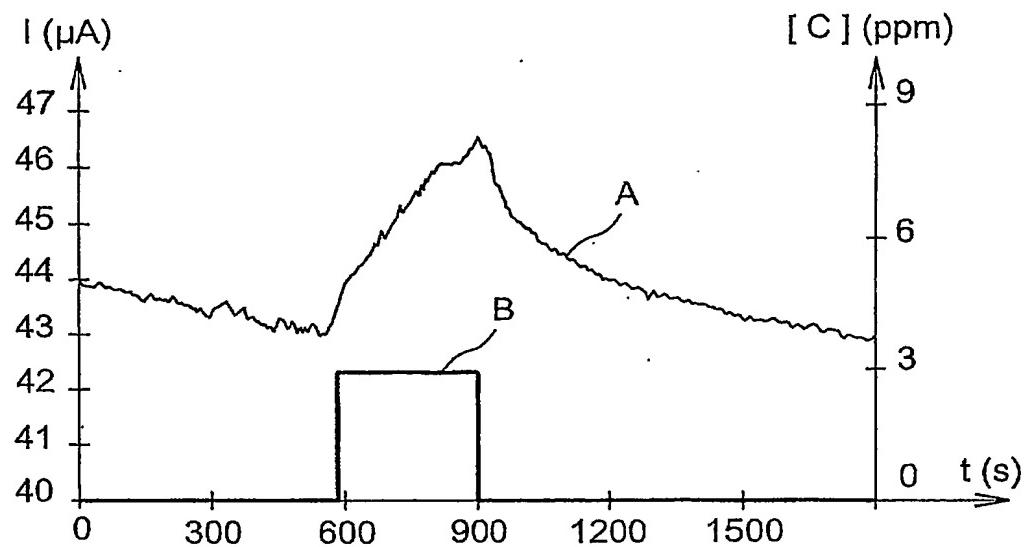


FIG. 1

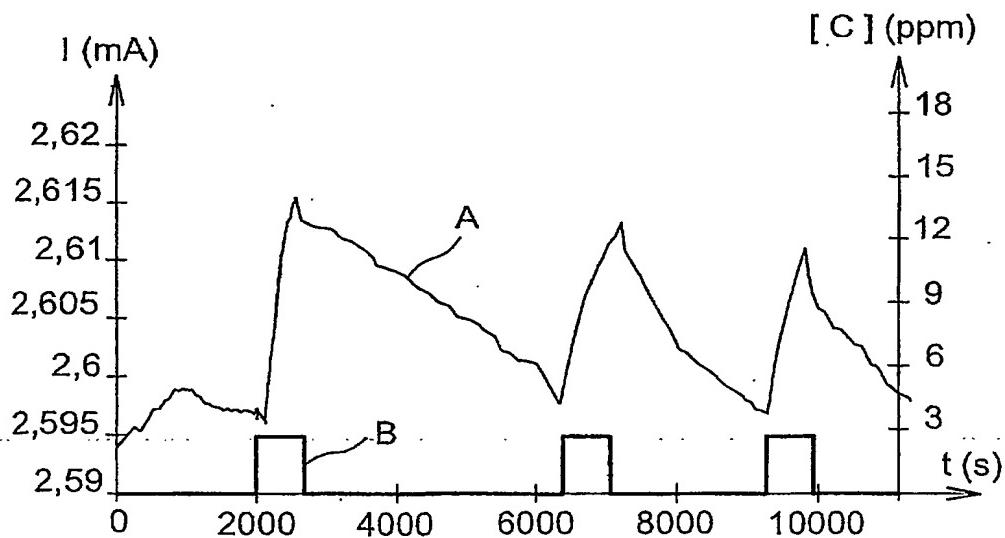


FIG. 2

2 / 3

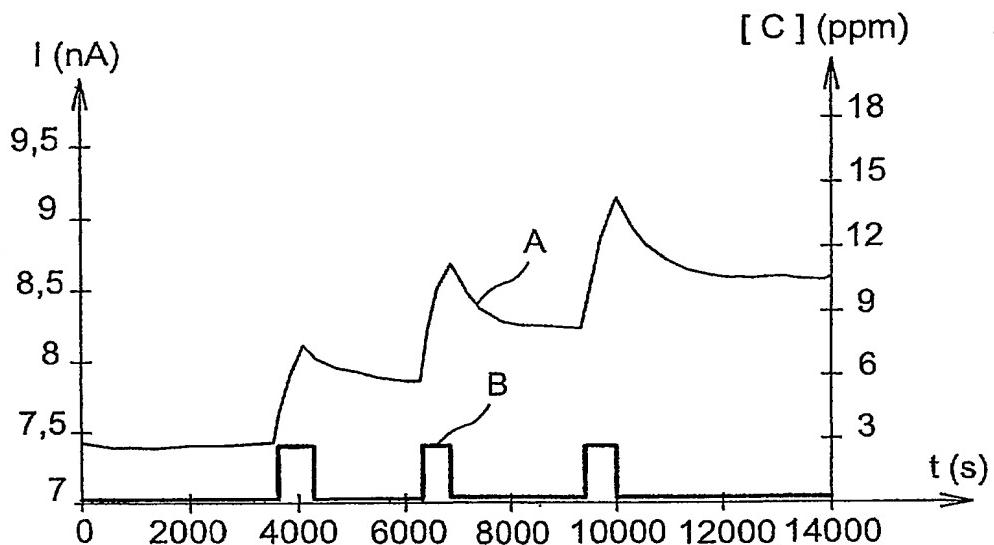


FIG. 3

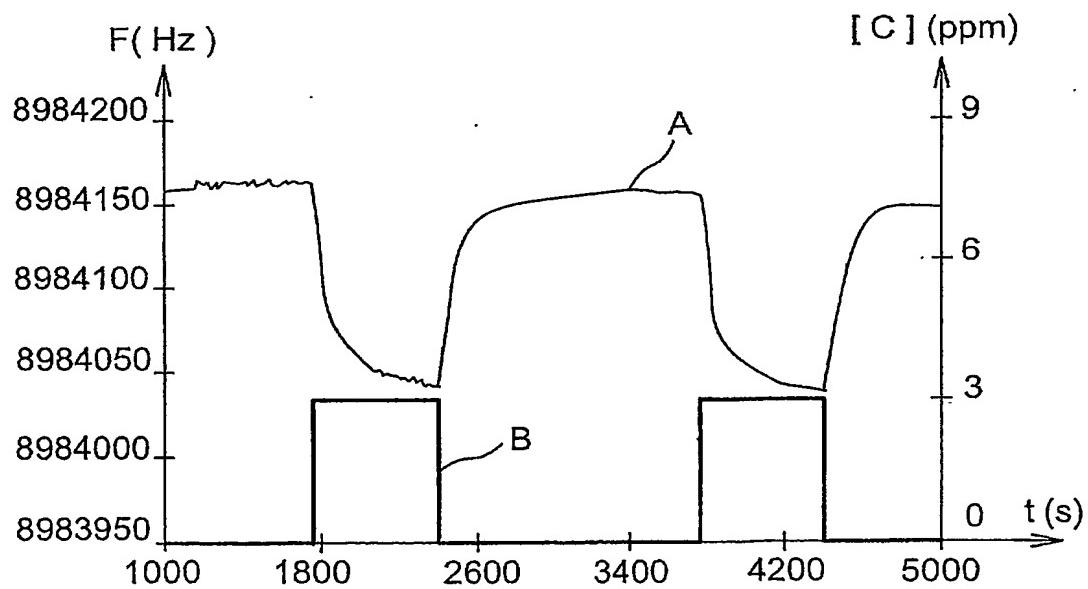


FIG. 4

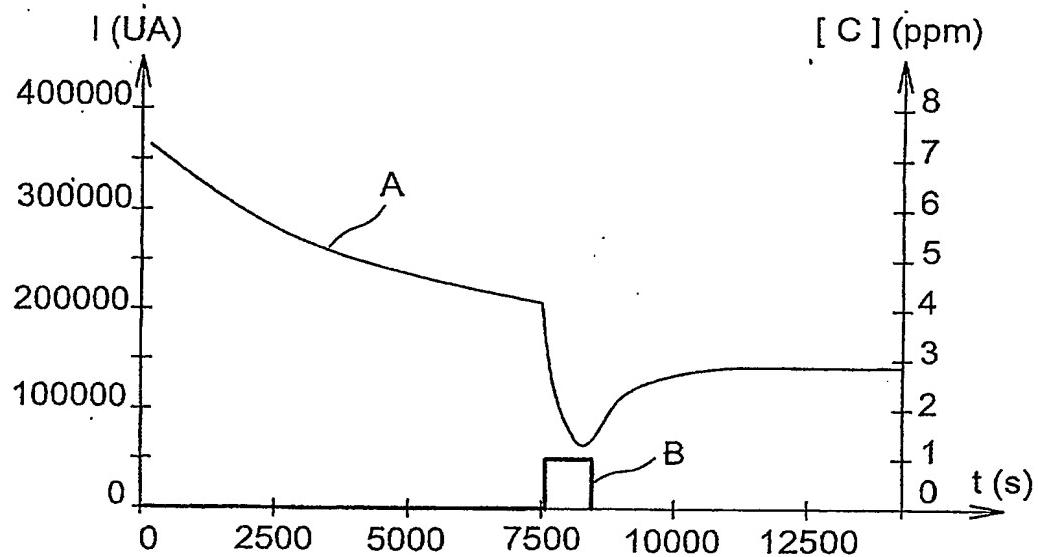


FIG. 5

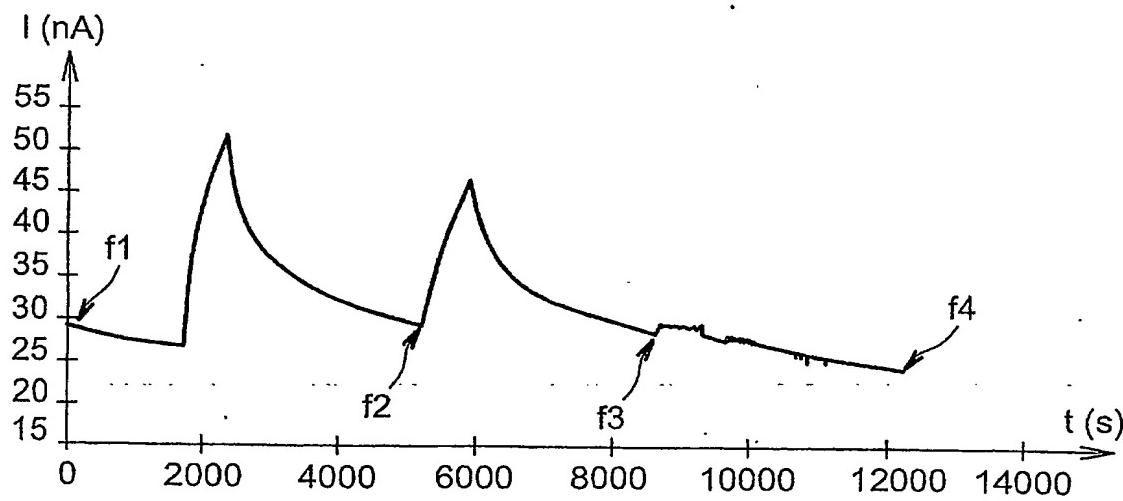


FIG. 6

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2..

INV

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	B14327.3/SL YD 0182
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03.50709 DU 20.10.2003
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
UTILISATION DE POLYMERES CONDUCTEURS OU SEMI-CONDUCTEURS DANS DES CAPTEURS CHIMIQUES POUR LA DETECTION DE COMPOSES NITRES.	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
31.33 rue de la Fédération
75752 PARIS 15ème

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom	LEBRET	
Prénoms	Bruno	
Adresse	Rue	12 rue du Castel
	Code postal et ville	[3 7 1 3 0 0] JOUE LES TOURS
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom	HAIRAUT	
Prénoms	Lionel	
Adresse	Rue	16 rue de la Verronnerie
	Code postal et ville	[3 7 1 1 5 0] BLERE
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom	PASQUINET	
Prénoms	Eric	
Adresse	Rue	56 allée bellevue
	Code postal et ville	[3 7 1 2 0 0] TOURS
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

PARIS LE 19 Novembre 2003
S. LENOIR

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270501

Vos références pour ce dossier (facultatif)	B14327.3/SL YD 0182	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03.50709 DU 20.10.2003	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) UTILISATION DE POLYMERES CONDUCTEURS OU SEMI-CONDUCTEURS DANS DES CAPTEURS CHIMIQUES POUR LA DETECTION DE COMPOSES NITRES.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31.33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom BUVAT		
Prénoms Pierrick		
Adresse	Rue	1 rue Hector Berlioz
	Code postal et ville	31712510 MONTBAZON
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	11111
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	11111
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
PARIS LE 19 Novembre 2003 S. LENOIR		